

SKV



⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 23 268 A 1

⑤ Int. Cl.⁸:
C 09 D 5/03
C 09 D 5/08
B 05 D 7/16

Property of
EMC 1-11-11 Division
LIBRARY

DE 196 23 268 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 23 268.6
㉑ Anmeldetag: 11. 8. 96
㉒ Offenlegungstag: 19. 12. 96

㉓ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖
14.06.95 CH 1765/95

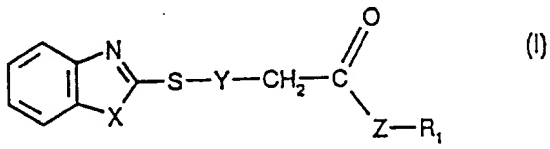
㉗ Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH

㉘ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

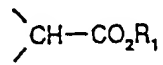
㉙ Erfinder:
Braig, Adalbert, Dr., 79589 Binzen, DE; Laver, Hugh
Stephen, Dr., Reinach, CH

㉚ Korrosionsinhibitoren in Pulverlacken

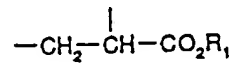
㉛ Es werden Pulverlackzusammensetzungen enthaltend
a) ein organisches filmbildendes Bindemittel, und
b) als Korrosionsinhibitor i) mindestens eine Verbindung der
Formel I



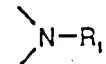
worin
R₁ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl bedeutet,
X Sauerstoff, Schwefel oder -NH- darstellt,
Y eine direkte Bindung, Methylen



oder



bedeutet, und
Z Sauerstoff oder



darstellt; und ii) mindestens ein Calcium modifiziertes
Silikatoelement. beschrieben.

DE 196 23 268 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Pulverlackzusammensetzungen enthaltend ein organisches filmbildendes Bindemittel und als Korrosionsinhibitor ein Gemisch bestehend aus mindestens zwei verschiedenen Korrosionsinhibitor-Typen, sowie die Verwendung derselben zum Schutz von metallischen Oberflächen.

Die Verwendung von heterocyclischen Carbonsäuren und deren Salze als Korrosionsinhibitoren in Überzugszusammensetzungen ist bekannt und beispielsweise in US-A-4 612 049 beschrieben.

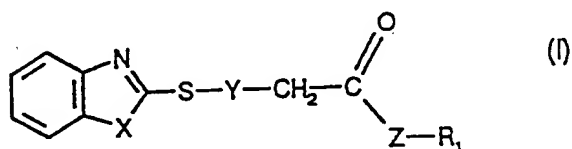
Die Verwendung von Korrosionsschutzpigmenten, wie beispielsweise Calcium modifiziertem Silikatpigment, ist bekannt und beispielsweise in EP-A-0 046 057; Sicherheitsdatenblatt der Firma Grace GmbH in Worms (Deutschland) für Shieldex® vom 4. August 1986; Verkaufsprospekt der Firma Grace GmbH in Worms (Deutschland) für Shieldex®, Seiten 1–16 (1986); oder T. Fletcher, Phänomen Farbe 13 (12), Seiten 26–28 (1993) beschrieben.

Die Pulverlackierung ist eine bekannte Technologie und beispielsweise in DE-A-42 37 594; WO-A-94/03545; US-A-5 153 252; WO-A-92/11307; EP-A-0 471 409; WO-A-92/00342; WO-A-91/14745; EP-A-0 389 080; EP-A-0 371 528 oder DE-A-37 37 495 beschrieben. In der Pulverlackierung wird generell ein Pulver unter Luftzufuhr fluidisiert, elektrostatisch aufgeladen und auf ein geerdetes, bevorzugt metallisches Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Substrat erhitzt, wobei das haftende Pulver schmilzt, zusammenfließt und an der Metalloberfläche einen geschlossenen Film bildet. Weil bei der Pulverlackierung auf Lösungsmittel verzichtet wird, ist diese Technologie speziell umweltfreundlich.

Es wurde nun gefunden, daß ein Gemisch von zwei verschiedenen Korrosionsinhibitor-Typen sich besonders gut als Korrosionsinhibitor in Pulverlackzusammensetzungen zum Schutz von metallischen Oberflächen eignet. Diese Korrosionsinhibitorgemische in Pulverlacken inhibieren speziell die Filiformkorrosion auf metallischen Substraten wie beispielsweise Aluminium. Das Problem der Filiformkorrosion auf organisch beschichteten Metallsubstraten, wie beispielsweise Aluminium, ist bekannt und beispielsweise von H. Haagen et al., Farbe und Lack 96, 509–513 (1990) oder G. Steele, Polymers Paint Colour Journal, 184, 90–95 (1994) beschrieben. Die einzelnen Korrosionsinhibitoren in Pulverlacken zeigen keinen oder für die Praxis unzureichenden Schutz der Metalloberfläche vor Filiformkorrosion. Das erfindungsgemäße Korrosionsinhibitorgemisch in Pulverlacken führt zu einem Korrosionsschutz der metallischen Oberfläche ohne aufwendige Vorbehandlung des Metalles wie beispielsweise Zinkphosphatierung, Chromatierung oder Anodisation. Der Einsatz chromathaltiger Pigmente, wie beispielsweise Strontiumchromat, oder auch von Zinkstaub in den Pulverlack kann verzichtet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Pulverlackzusammensetzungen enthaltend

- a) ein organisches filmbildendes Bindemittel und
- b) als Korrosionsinhibitor i) mindestens eine Verbindung der Formel I

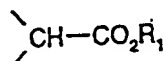


worin

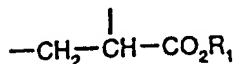
R_1 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder C_3-C_{12} -Cycloalkyl bedeutet,

X Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NH}-$ darstellt,

Y eine direkte Bindung, Methylene,



oder



bedeutet, und
Z Sauerstoff oder



darstellt; und ii) mindestens ein Calcium modifiziertes Silikatpigment.

Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl,

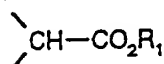
1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl oder 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R_1 ist beispielsweise C_1-C_{10} -Alkyl, insbesondere C_1-C_8 -Alkyl, z. B. C_1-C_6 -Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R_1 ist beispielsweise C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl oder Ethyl.

C_3-C_{12} -Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt ist beispielsweise C_3-C_8 -Cycloalkyl, insbesondere C_3-C_7 -Cycloalkyl, z. B. Cyclohexyl.

Von Interesse sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin X Schwefel bedeutet.

Bevorzugt sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R_1 Wasserstoff und Z Sauerstoff darstellt.

Bevorzugt sind auch Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin Y



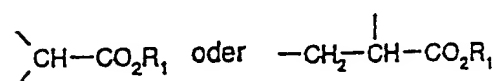
bedeutet.

Bevorzugt sind ebenfalls Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin

R_1 Wasserstoff, C_1-C_8 -Alkyl oder C_3-C_8 -Cycloalkyl bedeutet,

X Sauerstoff oder Schwefel darstellt,

Y eine direkte Bindung, Methylen,



bedeutet, und

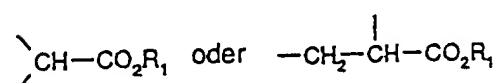
Z Sauerstoff darstellt.

Ebenfalls von Interesse sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin

R_1 Wasserstoff bedeutet,

X Schwefel darstellt,

Y eine direkte Bindung, Methylen,



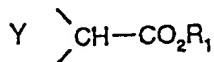
bedeutet, und

Z Sauerstoff darstellt.

Von besonderem Interesse sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens die Verbindung der Formel I, worin

R_1 Wasserstoff bedeutet,

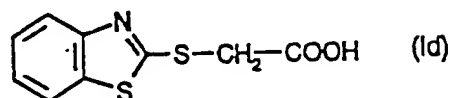
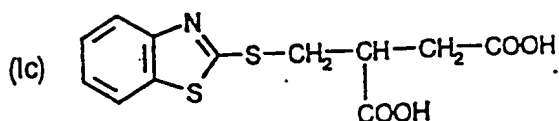
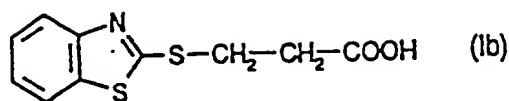
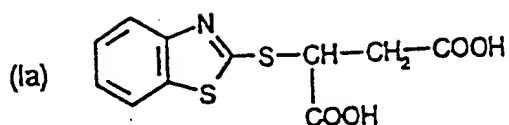
X Schwefel darstellt,



bedeutet, und

Z Sauerstoff darstellt.

Ganz besonders bevorzugt sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (i) mindestens eine Verbindung der Formel Ia, Ib, Ic oder Id



Von Interesse sind Pulverlacke enthaltend als Komponente (ii) mindestens ein Calcium modifiziertes Silikatpigment, worin der Calciumgehalt 2 bis 7 Gew.-% beträgt.

Die Verbindungen der Formel I sind bekannt und deren Herstellung beispielsweise in US-A-4 612 049 beschrieben.

Die Herstellung von Calcium modifiziertem Silikatpigment ist bekannt und beispielsweise in EP-A-0 046 057; Sicherheitsdatenblatt der Firma Grace GmbH in Worms (Deutschland) für Shieldex® vom 4. August 1986; Verkaufsprospekt der Firma Grace GmbH in Worms (Deutschland) für Shieldex®, Seiten 1–16 (1986); oder T. Fletcher, Phänomen Farbe 13 (12), Seiten 26–28 (1993) beschrieben. Ferner sind auch Calcium ausgetauschte Aluminiumsilikate geeignet.

Besonders bevorzugt sind die Calcium modifizierten Silikatpigmente der Firma Grace GmbH (Deutschland), die unter dem Handelsnamen Shieldex® erhältlich sind. Dabei handelt es sich um synthetische amorphe Silikate, die mittels Ionenaustausch-Technologie mit Calcium beladen sind. Beispiele dafür sind Shieldex® AC3, Shieldex® AC5 oder Shieldex® CP4.

Von speziellem Interesse sind deshalb auch Pulverlacke enthaltend als Komponente (ii) mindestens ein Calcium modifiziertes Silikatpigment aus der Produktlinie Shieldex® der Firma Grace GmbH (Deutschland).

Unter dem Begriff "Pulverlacke" wird die Definition wie sie in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, Completely Revised Edition, Vol. A 18, Seiten 438 bis 444 (1991) unter dem Kapitel 3.4 beschrieben ist, verstanden. Unter Pulverlacken werden thermoplastische oder einbrennbare, vernetzbare Polymere, die in Pulverform auf vorwiegend metallische Substrate aufgetragen werden, verstanden. Die Art und Weise, wie das Pulver mit dem zu beschichtenden Werkstück in Kontakt gebracht wird, kennzeichnet die verschiedenen Auftragsverfahren, wie beispielsweise elektrostatisch es Pulverspritzen, elektrostatisches Wirbelsintern, Schüftsintern, Wirbelsintern, Rotationssintern oder Zentrifugalsintern.

Bevorzugte organische filmbildende Bindemittel für die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung sind Einbrennsysteme auf Basis von beispielsweise Epoxidharzen, Polyesterharzen, Epoxid-Polyesterharzen, Polyester-Triglycidylisocyanuratharzen, Polyurethanharzen, Polyester-Polyurethanharzen, Acrylatharzen oder Mischungen solcher Harze. Von Interesse sind auch filmbildende Bindemittel mit thermoplastischen Eigenschaften wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyvinylchlorid, Polyvinylidendichlorid oder Polyvinylidendifluorid. Ferner sind auch Pulverlacke bekannt, die ethylenisch ungesättigte Komponenten enthalten und die sich mit Photoinitiatoren härten lassen.

Bevorzugt sind Pulverlackzusammensetzungen, worin die Komponente (a) eine ethylenisch ungesättigte Komponente darstellt, die in Gegenwart eines Photoinitiators mit Licht, insbesondere ultraviolettes Licht, gehärtet werden kann. Geeignete Lichtquellen sind beispielsweise Milleldruck- oder Hochdruck-Quecksilberlampen.

Polyester sind in der Regel hydroxy- oder carboxyfunktionell und werden üblicherweise durch Kondensation von Diolen und Dicarbonsäuren hergestellt. Durch Zugabe von Polyolen und/oder Polysäuren werden verzweigte Polyester erhalten, welche beim Einbrennen in Gegenwart von Vernetzern dann Netzwerkstrukturen ergeben, die der Beschichtung die erwünschten physikalischen Eigenschaften wie Kratzfestigkeit, Schlag- und Biegefestigkeit verleihen. Anstelle von multifunktionellen Säuren können auch Anhydride oder Säurechloride wie z. B. Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Terephthalsäureanhydrid, Hexahydroterephthalsäureanhydrid, Trimeilithsäureanhydrid, Pyromellithsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid usw. verwendet werden. Es können auch einfache Ester wie z. B. Dimethylterephthalat verwendet werden, wobei die Polymerisation durch Transesterifizierung unter Abspaltung des flüchtigen Alkohols abläuft. Praktisch ist ebenfalls eine Herstellung durch eine Kombination von Transesterifizierung und Kondensation. Weiter können Polyester durch Polykondensation von Hydroxycarbonsäuren wie z. B. 12-Hydroxystearinsäure und Hydroxypivalinsäure oder den entsprechenden Lactonen wie z. B. ε-Caprolacton hergestellt werden. Beispiele für Dicarbonsäuren und Polysäuren sind u. a. Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, 1,12-Dodecandisäure, Pyromellithsäure, 3,6-Dichlorophthalsäure, Bernsteinsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure. Beispiele für Diolen und Polyole sind u. a. Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Hexantriol, Hexan-2,5-diol, Hexan-1,6-diol, Pentaerythritol, Sorbitol, Neopentylglykol, Trimethylethanol, Trimethylpropan, Tris-1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, 2,2-Diethyl-1,3-propandiol, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, Esterdiol 204 (Ester der Hydroxypivalinsäure und Neopentylglykol), hydriertes Bisphenol A, Bisphenol A, Hydroxypivalinsäure, Hydroxypivalatester, 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Buten-1,4-diol, 2-Butyn-1,4-diol oder 2-Methyl-1,3-propandiol.

Als Vernetzungsmittel für carboxyfunktionelle Polyester sind Epoxyverbindungen wie z. B. Novolac-Epoxyharze, Diglycidyläther von Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und Bisphenol A modifiziert durch Reaktion mit z. B. aliphatischen Dicarbonsäuren geeignet. Ebenso geeignet sind reaktive Epoxyverbindungen wie Triglycidyltriazolidin-3,5-dion, die Glycidylester von Polysäuren wie z. B. Diglycidylterephthalat und Diglycidylhexa-hydro-
 terephthalat, Hydantoinepoxyde (US-A-4 402 983) und ganz besonderes Triglycidylisocyanurat und Araidit®
 PT910 (Ciba-Geigy). Weitere Vernetzungsmittel für carboxyfunktionelle Polyester sind (3-Hydroxyalkylamide
 (US-A-4 076 917), wie z. B. das mehrheitlich tetrafunktionelle (3-Hydroxyalkylamid-Derivat der Adipinsäure
 (Primid® XL552 von Rohm & Haas). Auch haben sich Derivate von Melamin, Benzoguanimin und Glykoluril,
 weiche mit niedrigmolekularen Alkoholen alkyliert sind, bewährt. Beispiele sind Tetramethylmethoxyglykoluril
 (Powderlink® 1174 von American Cyanamid). Ferner sind auch Bis- und Trisoxazolidine wie z. B. 1,4-Bisoxazoli-
 dinobenzol als Vernetzungsmittel bekannt. Beschichtungen, welche Triglycidylisocyanurat als Vernetzer enthal-
 ten, weisen im Vergleich zu mit Tetramethylmethoxyglykoluril oder β -Hydroxyalkylamid-Derivaten der Adipin-
 säure vernetzten Systemen eine höhere Korrosionsbeständigkeit auf. Letztere sind eher weniger korrosionsbe-
 ständig, was möglicherweise auf die Hydrophilie des Vernetzers zurückzuführen ist. In solchen Systemen sind die
 Verbindungen der vorliegenden Erfindung als Korrosionsinhibitoren von besonderem Interesse.

Jüngeren Datums sind carboxyfunktionelle Polyester, welche chemisch gebundene Epoxygruppen enthalten und demzufolge mit sich selbst vernetzen können (Molhoek et al, 22er Fatipex Congress, 15.—19.5.95, Budapest, Vol. 1, 119—132).

In allen Systemen, in denen eine Epoxygruppe oder ein Glycidylrest mit einer Carboxylgruppe oder einem Anhydrid in einer Vernetzungsreaktion reagiert, können Katalysatoren eingesetzt werden. Beispiele sind Amine
 oder Metallverbindungen wie z. B. Aluminiumacetylacetonat oder Zinnocctoat.

Als Vernetzungsmittel für hydroxyfunktionelle Polyester sind die Polyisocyanat vernetzer von besonderer Bedeutung. Um aufgrund der hohen Reaktivität von Isocyanaten eine vorzeitige Vernetzung zu verhindern und um einen guten Verlauf des aufgeschmolzenen Pulvers zu erhalten, werden die Polyisocyanate blockiert (intern
 als ein Uretidion oder als ein Addukt mit einem Blockierungsmittel). Als Blockierungsmittel werden am häufig-
 sten ϵ -Caprolactam, Methylethylketoxim oder Butanonoxim eingesetzt. Weitere geeignete Blockierungsmittel
 für Isocyanate sind in den Veröffentlichungen von G.B. Guise, G.N. Freeland und G.C. Smith, J. Applied Polymer
 Science, 23, 353 (1979) und von M.Bock und H.-U. Maier-Westhues in "Progress in Product Development for
 Powder Coating Technology", XIX th Int. Conf. on Organic Coatings, Science and Technol, Athens, 12—16 July,
 1993 beschrieben. Beispiele für gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate sind u. a. 2-Methylpentan-1,5-diisocya-
 nat, 2-Ethylbutan-1,4-diisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-
 3,5,5-trimethylcyclohexandiisocyanat, Tris(isocyanatomethyl)benzol, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylme-
 than, 1,4-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, m-tetramethylbicyclodiisocyanat, p-tetramethylbicyclodiisocyanat und
 besonders Isophorondiisocyanat. Zur Deblockierung wird meistens ein metallischer Katalysator, wie z. B. Zin-
 noctoat, Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinndilaurat zu der Polyisocyanat-Formulierung gegeben.

Als weitere Vernetzungsmittel für hydroxyfunktionelle Polyester sind Anhydride wie z. B. Trimellithsäurean-
 hydrid und seine Reaktionsprodukte mit Diolen und Diaminen geeignet. Weitere Beispiele solcher Vernetzungs-
 mittel sind von T.A. Misev in "Powder Coatings: Chemistry and Technology", Verlag J. Wiley & Sons, Chichester
 auf Seiten 123 u. 124 beschrieben.

Polyacrylate, die gewöhnlich Hydroxy-, Carboxy- oder Glycidylfunktionalität aufweisen, werden auch als
 Bindemittel für Pulverlacke eingesetzt. Diese werden nach den üblichen Methoden hauptsächlich aus Monome-
 ren wie z. B. Styrol und linearen oder verzweigten C_1 — C_8 -Alkylestem von Acrylsäure oder Methacrylsäure
 hergestellt. Auch andere ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie z. B. Divinylbenzol, Acrylamid, Methacry-
 lamid, Butoxymethylacrylamid, Acrylonitril, Butadien usw. können zugegeben und copolymerisiert werden.
 Hydroxyfunktionalität wird durch die Copolymerisation von hydroxyfunktionellen Monomeren wie z. B. Hy-
 droxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat gewährleistet.
 Für Carboxyfunktionalität werden ethylenisch u. ungesättigte Säuren und Anhydride wie z. B. Acrylsäure,
 Methacrylsäure, Itakonsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Itakonsäureanhydrid, Acrylsäureanhydrid
 oder Methacrylsäureanhydrid verwendet (US-A-3 836 604). Glycidylfunktionalität wird wie in EP A 0 256 369
 und US-A-3 876 578 gelehrt, durch die Copolymerisation von Monomeren wie Glycidylacrylat und Glycidylme-
 thacrylat gegeben. Als Vernetzungsmittel für Polyacrylate mit Hydroxy oder Carboxyfunktionalität können im
 Prinzip die gleichen Verbindungen, wie bereits für die Polyester mit Hydroxy- oder Carboxyfunktionalität
 beschrieben, verwendet werden. Weitere geeignete Vernetzungsmittel sind die Epoxyverbindungen des US-
 A-0 045 040. Geeignete Vernetzungsmittel für Polyacrylate mit Glycidylfunktionalität sind Dicarbonsäuren wie
 z. B. Sebazinsäure, 1,12-Dodecandisäure und Anhydride wie beispielsweise Bis-trimellithsäureanhydrid und die
 in US-A-3 880 946 beschriebenen Verbindungen. Ferner sind auch selbstvernetzende Polyacrylate aus DE-
 A-33 10 545 bekannt.

Epoxidharze für Pulverlacke sind meistens entweder Novolac®-Epoxidharze oder besonders solche auf Basis
 aromatische Polyole, insbesondere auf Basis von Bisphenolen wie Bisphenol A. Ferner sind modifizierte Bisphe-
 nolepoxidharze aus JP-A-58 187 464 (1982) bekannt. Die Epoxidharze werden in Kombination mit Vernetzern
 aus den Klassen der festen aliphatischen Amine, festen aromatischen Amine, Aminaddukte, Phenolharze, Poly-
 säuren und den bereits beschriebenen carboxyfunktionellen Polyestern angewandt. Ganz besonders als Härter
 zu erwähnen sind die Dicyandiamide, die häufig mit einem Katalysator wie beispielsweise Lewissäuren, Boron-
 trifluorid-Amin-Komplexen, Metallkomplexen, tertiären oder quaternären Aminen und Imidazolin Derivaten
 wie 2-Methylimidazolin eingesetzt werden.

Die Pulverlackzusammensetzungen können zusätzlich eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe der
 Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Entgasungsmittel, Ladungssteuermittel, optische Aufheller,
 Haftungsverbesserer, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Härtungskatalysatoren oder Photoinitiatoren enthal-

ten. Sie können auch noch andere bekannte Korrosionsschutzmittel enthalten, beispielsweise Korrosionsschutz-Pigmente, wie phosphat- oder borathaltige Pigmente oder Metalloxid-Pigmente, oder andere organische oder anorganische Korrosionsinhibitoren, z. B. Salze der Nitroisophthalsäure, Phosphorester, technische Amine oder substituierte Benzotriazole.

Geeignete Photoinitiatoren sind solche auf Basis von Benzophenonen, Phenylglyoxalaten, Bis- bzw. Monoacylphosphinoxiden, α -Hydroxyketonen oder Benzyl-dimethyl-ketalen.

Die Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Eisenoxid, Ruß, Aluminiumbronze oder Phthalocyaninblau.

Beispiele für Füllstoffe sind Talk, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Baryt, Glimmer oder Siliciumdioxid. Die Korrosionsinhibitoren können auch auf pulverförmige Trägerstoffe aufgebracht werden.

Beispiele für Entgasungsmittel sind Fettsäureamide wie in EP-A-0 471 409 beschrieben, ϵ -Caprolactam, Methyl- und Dimethylisophthalat (EP-A-284 996) und ganz besonders Benzoin.

Beispiele für Verlaufs Hilfsmittel sind epoxidierte Fettsäuren, Abietylalkohol, Polylaurylmethacrylat, Polylaurylacrylat, Polydimethylsiloxan-polyalkylenoxid Blockcopolymeren oder insbesondere Polymere und Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht von C_1 — C_8 -Alkylacrylatestern oder Alkylmethacrylatestern.

Haftungsverbesserer basieren z. B. auf modifizierten Silanen, Titanaten oder Zirkonaten.

Von Vorteil ist ferner der Zusatz von basischen Füllstoffen oder Pigmenten, die in bestimmten Bindemittelsystemen einen synergistischen Effekt auf die Korrosionsinhibierung bewirken. Beispiele für solche basischen Füllstoffe und Pigmente sind Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkphosphat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Gemische davon. Beispiele für basische organische Pigmente sind solche auf Basis von Aminoanthrachinon.

Bei der Herstellung des organischen filmbildenden Bindemittels durch Polymerisation oder Polykondensation von Monomeren kann der Korrosionsinhibitor (i) den Monomeren vor der Polymerisation bereits zugemischt werden.

Die Korrosionsinhibitoren (i) werden zweckmäßig in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtfestkörpers der Pulverlackzusammensetzung verwendet.

Die Korrosionsinhibitoren (ii) werden zweckmäßig in einer Menge von 1,0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtfestkörpers der Pulverlackzusammensetzung verwendet.

Das Gewichtsverhältnis der Korrosionsinhibitoren (i) zu (ii) beträgt zweckmäßig 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 6, insbesondere 1 : 4 bis 1 : 5,5.

Die Pulverlackzusammensetzungen werden nach den üblichen Verfahren, insbesondere elektrostatisches Pulverspritzen, auf das Substrat aufgebracht. Das von der Spritzpistole abgesprühte Pulver wird an einer Hochspannungselektrode elektrostatisch aufgeladen und durch die Feldlinien, die sich zwischen Pistole und geerdetem Werkstück ausbilden, auf das Werkstück geführt. Der Umgriff der Feldlinien sorgt dafür, daß auch Hinterschneidungen und Rückseiten beschichtet werden. Die aufgetragenen Partikel, die durch Coulombsche Kräfte haften, werden im Trockenofen zusammengeschmolzen und ausgehärtet. Die bevorzugten Einbrenntemperaturen liegen zwischen 140 und 230°C, insbesondere 140 und 220°C.

Bei UV-härtbaren Systemen wird die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung nach dem Aufbringen auf das Substrat zunächst zweckmäßig mit Infrarot auf eine Temperatur von 50 bis 140°C erwärmt bzw. aufgeschmolzen. Anschließend wird der noch heiße Lack mit UV-Licht gehärtet.

Bevorzugte Substrate sind metallische Substrate, wie beispielsweise Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Zinn, Magnesium, Silicium, Titan oder Aluminium, sowie deren Legierungen. Von besonderem Interesse ist Aluminium und dessen Legierungen.

Die Einbrenntemperaturen von Pulverlacken sind dabei teilweise höher als die Zersetzungstemperaturen der Korrosionsinhibitorverbindungen Formel I, was zur Folge hat, daß die Wirksamkeit der Verbindungen der Formel I [in Abwesenheit der Komponente (ii)] als Korrosionsinhibitoren verloren geht. Es ist deshalb überraschend, daß das erfindungsgemäße Korrosionsinhibitorengemisch aus den Komponenten (i) und (ii) bei diesen hohen Einbrenntemperaturen die antikorrosive Wirkung nicht verliert.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Komponente (b) als Korrosionsinhibitor in Pulverlackzusammensetzungen für metallische Substrate.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz eines korrodierbaren Metallsubstrats, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man auf dieses eine Pulverlackzusammensetzung aufbringt, die a) ein organisches filmbildendes Bindemittel und b) als Korrosionsinhibitor i) mindestens eine Verbindung der Formel I, und ii) mindestens ein Calcium modifiziertes Silikatpigment enthält, und sie anschließend härtet. Besonders bevorzugt ist das Verfahren, worin das korrodierbare Metallsubstrat Aluminium ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft auch einen nach dem obigen Verfahren auf ein Metallsubstrat aufgetragener und gehärteter Lackfilm.

Die Herstellung eines Pulverlackes mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kann nach den üblichen Methoden erfolgen. Eine gute Beschreibung der Vorgänge und Maschinen ist in T.A. Misev's Buch: "Powder Coatings: Chemistry and Technology", Verlag J. Wiley & Sons, Chichester im Kapitel 5 zu finden.

In der Regel werden alle Komponenten der Pulverlackzusammensetzung ausgewogen und in einem geeigneten Mischer zusammengemischt. Hierfür werden Taumelmischer, Kegelmischer, Doppelkegelmischer, Horizontalmischer, Blenders sowie Rührwerke wie Planetenmischer verwendet. Besonders vorteilhaft ist, wenn das erfindungsgemäße Korrosionsinhibitorgemisch der Komponenten (i) und (ii) in einem Mischer, wie beispielsweise einer Kugelmühle oder auf einem Rollbock, vor Einsatz in die Pulverlackzusammensetzung gründlich gemischt werden.

Die Formulierung wird zunächst in einem geheizten Extruder verarbeitet damit eine möglichst homogene,

geschmolzene Masse erhalten wird. Geeignete Geräte hierfür sind Einzelwellen-Kokneter, Doppelschneckenextruder und Planetenextruder. Die Dosierung erfolgt meistens über einen Schneckenförderer, ein Förderband oder eine Schüttelrinne. Nach dem Extrudieren wird die heiße Masse ausgewalzt und gekühlt, z. B. auf einem Kühlband. Wenn die Masse erstarrt ist, wird sie zerbrochen und anschließend gemahlen. Geeignete Mahlwerke sind Stiftmühlen, Ultrazentrifugalmühlen, Jetmühlen und ganz besonders Klassifiziermühlen. Im Anschluß wird das Pulver klassifiziert und bevorzugt gesiebt, wobei Hilfsmittel wie z. B. Kieselgel in kleinen Mengen zugegeben werden können.

Kürzlich sind auch andere Pulverlackherstellungsverfahren (EP-B-368 851 oder WO-A-92/00342) bekannt geworden, welche sich auch für diese Erfindung anwenden lassen. Dabei wird die bereits vorgemischte Formulierung oder das Extrudat einem geheizten Drehrohr zugegeben und auf einem Drehteller herausgeschleudert. Am Rand des Tellers werden kleine, runde nahezu monodisperse Tropfen gebildet, die an gekühlter Luft erstarren bevor sie zu Boden fallen.

Die Applikation der Pulverlacke erfolgt nach den praxisüblichen Methoden. Es können z. B. Koronapistolen, sowie triboelektrische Spritzpistolen verwendet werden. Ferner sind alle Varianten des Wirbelsinterverfahrens mit und ohne elektrostatische Aufladung anwendbar. Für thermoplastische Pulverlacke sind auch Flammspritzverfahren anwendbar.

Das Einbrennen der Pulverlackzusammensetzung kann mittels Infrarotheizung, durch katalytische Gasbrenner oder elektrische Heizkörper erfolgen. Auch sind gasbefeuerte sowie elektrische Ofen einsetzbar, sowie alle Kombinationen zusammen mit Infrarotheizung. Die Härtung der Lacke kann auch photochemisch mit IR- und/oder UV-Licht erfolgen. Eine weitere Methode von Interesse ist die Härtung der Lacke mit einer Kombination aus Infrarotheizung und Elektronenstrahl.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: Filiformkorrosionsprüfung des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitorgemisches in Pulverlacken auf Basis Polyester/Triglycidylisocyanurat nach DIN 65 472.

Zur Herstellung der Pulverlackzusammensetzung auf Basis Polyester/Triglycidylisocyanurat werden die Komponenten 1 bis 5 (Formulierung ohne Additive) bzw. die Komponenten 1 bis 7 (Formulierung enthaltend die Korrosionsinhibitoren) in der angegebenen Reihenfolge eingesetzt (vgl. Tabelle 1). Werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitorgemische (Komponenten 6 und 7) verwendet, werden diese zweckmäßig zuerst miteinander vermischt bevor sie zu dem Gemisch der Komponenten 1 bis 5 gegeben werden.

Tabelle 1

Pulverlackzusammensetzung auf Basis Polyester/Triglycidylisocyanurat

Komponenten	Beispiele (Mengenangabe in Gramm)			
	1a	1b	1c	1d
1. Polyester (Crylcoat® 430) ^{a)}	1105	1141	1241	1288
2. Polyester (Crylcoat® 108) ^{b)}	111	114	124	129
3. TGIC ^{c)}	91,5	94,5	102,7	106,7
4. Benzoin ^{d)}	2,66	2,75	2,99	3,10
5. Titandioxid Typ 2160 ^{e)}	666	581	289	178
6. Verbindung der Formel Ia (Irgacor® 252) ^{f)}	—	41	—	43,3
7. Calcium-modifiziertes Silikatpigment ^{d)}	—	—	212	223,7

a) Polyester Crylcoat® 430 von der Firma UCB S.A.

b) Polyester Crylcoat® 108 von der Firma UCB S.A.

c) Triglycidylisocyanurat (TGIC), Araldit® PT810 von der Firma Ciba-Geigy AG.

d) Benzoin von der Firma Fluka AG.

e) Titandioxid von der Firma Kronos.

f) (2-Benzothiazolylthio)bernsteinsäure, Irgacor® 252 von der Firma Ciba-Geigy AG.

g) Calcium modifiziertes Silikatpigment, Shieldex® CP4 von der Firma Grace GmbH.

Der Einsatz der Korrosionsinhibitoren bzw. Korrosionsinhibitorgemische erfolgt unter volumenmäßigem Austausch des Titandioxids.

Die so eingewogenen Komponenten werden unter Verwendung eines Planetenrührers gemischt. Anschließend wird das Gemisch auf einem Buss PLK 46L Kokneter bei 125 Umdrehungen/Minute. (Zone 1 : 40° C, Zone 2 : 80° C) extrudiert und ausgewalzt. Die Pulverlackmasse wird mit einem Tischkutter grobzerkleinert und in einer Retsch ZM-1 Ultrazentrifugalmühle mit einem 0,25 mm Ringlochsieb bei Geschwindigkeitsstufe 2 gemahlen. Schließlich wird das Pulver durch ein 90 µm Sieb auf einer Kreiselsiebmaschine gesiebt.

Die fertige Pulverlackzusammensetzung wird mit einer ESB-Wagner-Cornna-Becherpistole auf unbehandelte Aluminiumprüfplatten der Firma Q-Panel elektrostatisch gespritzt und 15 Minuten bei 195° C in einem elektrischen Umluftofen eingebrannt.

An den Prüfmustern wird vor dem Filiformtest zusätzlich der Yellowness Index (YI) nach ASTM D 1925-70 bestimmt. Niedrige YI-Werte bedeuten wenig Verfärbung, hohe YI-Werte starke Verfärbung der Muster. Je geringer die Verfärbung ist, desto weniger wird der Korrosionsinhibitor während dem Einbrennen zersetzt. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Beispiele	Yellowness Index (ASTM D 1925-70)
Beispiel 1a	-0,95
Beispiel 1b	+0,38
Beispiel 1c	-1,05
Beispiel 1d	-0,89

Vor Bewitterungsbeginn werden an den 60 bis 65 µm dicken Lackfilmen mit einem Ritzwerkzeug zwei bis in die Plattierung reichende, 50 mm lange Ritzspuren auf der Probeplatte angebracht. Eine Ritzspur wird parallel zur Längsseite der Platte angebracht, die zweite Ritzspur wird quer zur Längsseite angebracht. Der Abstand der Ritzspuren von den Außenkanten der Probeplatte und untereinander beträgt mindestens 10 mm.

Die Induzierung der Filiformkorrosion erfolgt gemäß DIN 65 472 durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen über einen Zeitraum von einer Stunde. Die so behandelten Probeplatten werden im Anschluß während 750 Stunden einer Schnellbewitterung im Klimaschrank bei $40 \pm 2^\circ \text{C}$ und $82 \pm 3\%$ relativer Luftfeuchtigkeit unterzogen. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Bewertung der Resultate erfolgt nach DIN 65 472. Das Ausmaß der Filiformkorrosion wird angegeben durch einen Kennbuchstaben (m) und eine Kennzahl () für die Anzahl der Fäden je Ritzspur. Des weiteren wird die maximale Fadenlänge in mm gemessen. Je kleiner die Zahlen sind, desto besser ist der Korrosionsschutz.

Tabelle 3

Beispiele	Filiformkorrosion. (DIN 65 472)	Maximale Fadenlänge (mm)
Beispiel 1a	m 5/5	5 bis 6
Beispiel 1b	m 3 bis 4/1	< 1
Beispiel 1c	m 5/5	6
Beispiel 1d	keine Korrosion	—

Beispiel 2: Filiformkorrosionsprüfung des erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitorgemisches in Pulverlacken auf Basis eines ungesättigten Polyesterharzes, das mit einem Photoinitiator und Licht gehärtet wird.

Zur Herstellung der Pulverlackzusammensetzung werden die Komponenten 1 bis 6 (Formulierung ohne Additive) bzw. die Komponenten 1 bis 8 (Formulierung enthaltend die Korrosionsinhibitoren) in der angegebenen Reihenfolge gemischt (vgl. Tabelle 4).

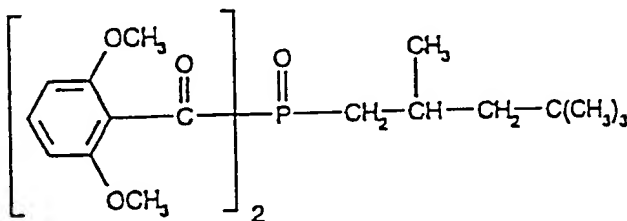
Tabelle 4

Komponenten	Beispiele (Mengenangabe in Gramm)			
	2a	2b	2c	2d
1. Alfthalat ^a VAN 1743 ^a	660	660	660	660
2. Additol ^a VXL 1385 ^b	280	280	280	280
3. Photoinitiator ^c	30	30	30	30
4. Resiflow ^a PV 88 ^d	20	20	20	20
5. Worlée-Add. ^e 902 ^e	10	10	10	10
6. Titandioxid Typ 2160 ^f	500	470	150	120
7. Verbindung der Formel Ia (Irgacor ^g 252) ^g	—	30	—	30
8. Calcium-modifiziertes Silikatpigment ^h	—	—	160	160

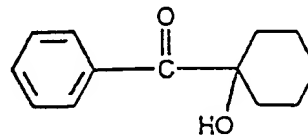
a) Alfthalat^a VAN 1743 ist ein ungesättigtes Polyesterharz der Firma Hoechst AG.

b) Additol^a VXL 1385 ist ein Polyurethan/Polyacrylat-Harz der Firma Hoechst AG.

c) Der Photoinitiator ist ein Gemisch von 25 Gewichtsteilen Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentyl-phosphinoxid (Formel A) und 75 Gewichtsteilen 1-Benzoylcyclohexanol (Formel B) von Ciba-Geigy AG.



(Formel A)



(Formel B)

d) Resiflow^a PV 88 stammt von der Firma Worlée Chemie GmbH.

e) Worlée-Add.^e 902 stammt von der Firma Worlée Chemie GmbH.

f) Titandioxid Typ 2160 stammt von der Firma Kronos.

g) (2-Benzothiazolylthio)bernsteinsäure, Irgacor^g 252 von der Firma Ciba-Geigy AG.

h) Calcium-modifiziertes Silikatpigment, Shieldex^h CP4 von der Firma Grace GmbH.

Werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitorgemische (Komponenten 7 und 8) verwendet, werden diese zweckmäßig zuerst miteinander vermischt bevor sie zu dem Gemisch der Komponenten 1 bis 6 gegeben werden.

Die so eingewogenen Komponenten werden unter Verwendung eines Planetenrührers gemischt. Anschließend wird das Gemisch auf einem Buss PLK 46L Kokneter bei 125 Umdrehungen/Minute. (Zone 1 : 40°C, Zone 2 : 80°C) zweimal extrudiert und ausgewalzt. Die Pulverlackmasse wird mit einem Tischkutter grobzerkleinert und in einer Retsch ZM-1 Ultrazentrifugalmühle mit einem 0,75 mm Ringlochsieb bei Geschwindigkeitsstufe 2

gemahlen. Schließlich wird das Pulver durch ein 125 µm Sieb auf einer Kreiselsiebmaschine gesiebt.

Die fertige Pulverlackzusammensetzung wird mit einer ESB-Wagner-Corona-Becherpistole bei 45 kV auf unbehandelte Aluminiumprüfplatten der Firma Q-Panel elektrostatisch gespritzt und 2 Minuten bei 150°C in einem elektrischen Umluftofen angesintert. Anschließend werden die beschichteten Platten 5 Minuten bei 180°C erhitzt und sofort vor der Abkühlung zwecks Härtung der Pulverlackes zweimal bei 5 m/Min. in einer Aetek

Bandhärtungsmaschine mit 2 mal 120 Watt Hg-Mitteldrucklampen belichtet.

Vor Bewitterungsbeginn werden an den 60 bis 65 µm dicken Lackfilmen mit einem Ritzwerkzeug zwei bis in die Plattierung reichende, 50 mm lange Ritzspuren auf der Probeplatte angebracht. Eine Ritzspur wird parallel zur Längsseite der Platte angebracht, die zweite Ritzspur wird quer zur Längsseite angebracht. Der Abstand der Ritzspuren von den Außenkanten der Probeplatte und untereinander beträgt mindestens 10 mm.

Die Induzierung der Filiformkorrosion erfolgt gemäß DIN 65 472 durch Einwirkung von Salzsäuredämpfen über einen Zeitraum von einer Stunde. Die so behandelten Probeplatten werden im Anschluß während 500 Stunden einer Schnellbewitterung im Klimaschrank bei $40 \pm 2^\circ\text{C}$ und $82 \pm 3\%$ relativer Luftfeuchtigkeit unterzogen. Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Bewertung der Resultate erfolgt nach DIN 65 472. Das Ausmaß der Filiformkorrosion wird angegeben durch einen Kennbuchstaben (m) und eine Kennzahl () für die Anzahl der Fäden je Ritzspur. Des weiteren wird die maximale Fadenlänge in mm gemessen. Je kleiner die Zahlen sind, desto besser ist der Korrosionsschutz.

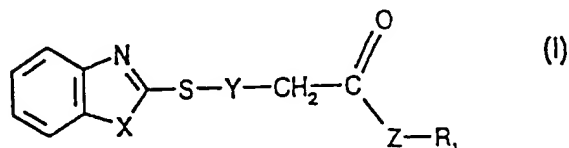
Tabelle 5

Beispiele	Filiformkorrosion (DIN 65 472)	Maximale Fadenlänge (mm)
Beispiel 2a	m 5/5	10
Beispiel 2b	m 5/5	10
Beispiel 2c	m 3/5	5
Beispiel 2d	m 2/3	2

Patentansprüche

1. Pulverlackzusammensetzung enthaltend

- ein organisches filmbildendes Bindemittel, und
- als Korrosionsinhibitor i) mindestens eine Verbindung der Formel I

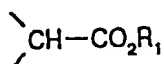


worin

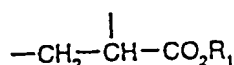
R_1 Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ -Alkyl oder $\text{C}_5 - \text{C}_{12}$ -Cycloalkyl bedeutet,

X Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NH}-$ darstellt,

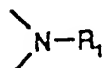
Y eine direkte Bindung, Methylen,



oder



bedeutet, und
Z Sauerstoff oder

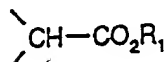


5

darstellt; und ii) mindestens ein Calcium modifiziertes Silikatpigment.

2. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin X Schwefel bedeutet.
3. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin R_1 Wasserstoff und Z Sauerstoff darstellt.
4. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin Y

10

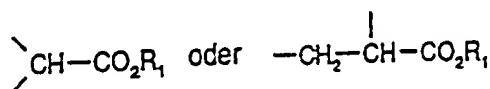


15

bedeutet.

5. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin
- R_1 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl oder C_3-C_6 -Cycloalkyl bedeutet,
- X Sauerstoff oder Schwefel darstellt,
- Y eine direkte Bindung, Methylen,

20



25

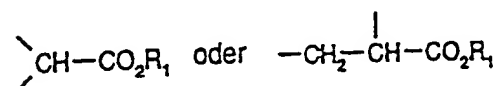
bedeutet, und

Z Sauerstoff darstellt.

6. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin
- R_1 Wasserstoff bedeutet,
- X Schwefel darstellt,
- Y eine direkte Bindung, Methylen,

30

35



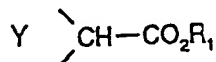
bedeutet, und

Z Sauerstoff darstellt.

7. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin
- R_1 Wasserstoff bedeutet,
- X Schwefel darstellt,

40

45



bedeutet, und

Z Sauerstoff darstellt.

8. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin der Calciumgehalt im Calcium modifizierten Silikatpigment 2 bis 7 Gew.-% beträgt.
9. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente (a) ein Epoxidharz, ein Polyesterharz, ein Epoxid-Polyesterharz, ein Polyester-Triglycidylisocyanuratharz, ein Polyurethanharz, ein Polyester-Polyurethanharz, ein Acrylatharz, ein ethylenisch ungesättigtes Harz, das sich mit Photoinitiatoren mittels Licht härten läßt oder eine Mischung solcher Harze ist.
10. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend zusätzlich eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe der Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Entgasungsmittel, Ladungssteuermittel, optische Aufheller, Haftungsverbesserer, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Härtungskatalysatoren oder Photoinitiatoren.
11. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Komponente (i) in einer Menge von 0,5 bis 20% und die Komponente (ii) in einer Menge von 1,0 bis 20% bezogen auf das Gewicht des Gesamtfestkörpers der Pulverlackzusammensetzung vorliegt.
12. Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin das Gewichtsverhältnis der Komponenten (i) zu (ii) 1 : 1 bis 1 : 10 beträgt.
13. Verwendung der in Anspruch 1 definierten Komponente (b) als Korrosionsinhibitor in Pulverlackzusammensetzungen für metallische Substrate.

50

55

60

65

14. Verfahren zum Schutz eines korrodierbaren Metallsubstrats, dadurch gekennzeichnet, daß man auf dieses eine Pulverlackzusammensetzung gemäß Anspruch 1 aufbringt und sie anschließend härtet.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, worin das korrodierbare Metallsubstrat Aluminium ist.
16. Nach dem Verfahren gemäß Anspruch 14 auf ein Metallsubstrat aufgebracht und gehärteter Lackfilm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65